



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **59081351 A**(43) Date of publication of application: **11.05.84**

(51) Int. Cl. **C08K 9/04**
C08K 3/34

(21) Application number: **57192200**(22) Date of filing: **01.11.82**(71) Applicant: **KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **HIROBE KAZUFUMI
KARAKI KAKUSHI
NISHIGAKI MASAHIKO**(54) **FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract

PURPOSE: To provide the titled compsn. which is excellent in thermal stability and electrical characteristics and has high flame retardance without causing dripping, consisting of a synthetic resin, red phosphorus coated with a thermosetting resin and talc.

CONSTITUTION: 97W30pts.wt. synthetic resin such as

polyethylene terephthalate resin, 1W20pts.wt. red phosphorus coated with 0.5W200wt% thermosetting resin such as phenol/formalin resin, and 2W50pts.wt. talc are mixed together.

USE: Electrical parts, building materials, automobile parts, fibers, film, etc.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japlo

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—81351

⑤ Int. Cl.³

C 08 K 9/04

3/34

識別記号

C A E

C A M

庁内整理番号

6681—4 J

6681—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 難燃性樹脂組成物

神戸市垂水区舞子台 2—9—30
—1020

⑮ 特 願 昭57—192200

⑯ 出 願 昭57(1982)11月1日

⑰ 発 明 者 広部和史

神戸市兵庫区吉田町1丁目1—

3—608

⑱ 発 明 者 唐木覚志

⑲ 発 明 者 西垣昌彦

神戸市東灘区田中町2—5—1

⑳ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

大阪市北区中之島3丁目2番4
号

㉑ 代 理 人 弁理士 浅野真一

明 細 書

1. 発明の名称 難燃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a)合成樹脂97～30重量部、

(b)熱硬化性樹脂により被覆された赤リン1
～20重量部、

(c)タルク2～50重量部

を含有する難燃性樹脂組成物。

(2) 合成樹脂が、ポリアルキレンテレフタレート系樹脂である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) ポリアルキレンテレフタレート系樹脂が、ポリエーテルを共重合および/または混合したポリエチレンテレフタレート樹脂である特許請求の範囲第2項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高度の難燃性を有する合成樹脂組成物に関する。更に詳しくは、熱硬化性樹脂により被覆された赤リンおよびタルクを用いて難燃化された樹脂組成物に関する。

合成樹脂は素材として各種の用途に使用されるが、難燃性に乏しいため特に建材部品や電気用品への適用に制限が生じる場合がある。従来、合成樹脂の難燃化方法としては、ハロゲン化合物などを三酸化アンチモンのような難燃助剤と共に用いることが知られているが、このような難燃化剤を使用した場合には分散不良が生じ、引張強度を始めとする機械的物性の低下や難燃化剤が成形体表へ浸出する、いわゆるブリーディングを起すことが多い。かかる欠点を改良する為に、例えば特開昭48—4598には、ポリエステルに赤リンを添加することにより難燃性を付与することができる、という記載がある。しかしながら赤リンを含有した組成物についてUL—94に準拠した方法を用いて燃焼試験を実施すると、燃焼した樹脂粒が下に置かれた綿花を着火せしめる、いわゆるドリツピングという現象が多く見られ、安定した高度の難燃性を有するとは言えない場合がある。更に赤リンは化学反応を極めて受けやすいので、取扱いの困難さは勿論のこと、赤リンを含有した

組成物は耐熱安定性・電気特性が低下するという欠点を有していた。

本発明者らはかかる観点に基いて鋭意検討した結果、驚くべきことに合成樹脂に、熱硬化性樹脂にて被覆された赤リンとタルクを緊密に配合することにより、ドリツピングを生じない高度の難燃性を有すると共に耐熱安定性や電気特性に優れた組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、(a)合成樹脂 97～30重量部、(b)熱硬化性樹脂により被覆された赤リン 1～20重量部、(c)タルク 2～50重量部を含有する難燃性樹脂組成物を要旨とする。

本発明において、合成樹脂(a)とは、各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を指す。具体例を挙げるとポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブタジエンのようなポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)のようなスチレン系

熱硬化性樹脂とは、赤リンを均一に被覆できるものであれば良いが、通常フェノール-ホルマリン系、尿素-ホルマリン系、メラミン-ホルマリン系、アルキッド系などから選択される。赤リンの水性分散液に、熱硬化性樹脂の原料を攪拌しつつ添加した後に重合させるか、或いは予め調製しておいた樹脂原料物質の初期縮合物を攪拌しつつ添加した後に重合する、などの方法により、赤リンを熱硬化性樹脂にて被覆することができる。この被覆処理時に熱硬化性樹脂の使用量は表面がコーティングできる量であり、通常、赤リンに対し0.5～200重量部で十分である。又、分散安定剤を加えても良いし、水酸化マグネシウムのような赤リンの安定剤を加えても良い。重合処理後、濾過、水洗、乾燥して難燃化剤としての使用に供される。

かくして熱硬化性樹脂により被覆された赤リンは空気や水分との接触を断たれることになり、それらに対して強い抵抗力を獲得する。更に、熱硬化性樹脂により被覆されている為に、合成樹脂と熔融混合するに際しても、皮膜は溶解しないので

特開昭59- 81351(2)

系樹脂；ポリ(ビニル-酢酸ビニル)重合体のようなハロゲン化ビニル系樹脂；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルのようなアクリル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートのようなポリアルキレンテレフタレート系樹脂；ナイロン-6、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリウレタン系樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；ウレア樹脂；メラミン樹脂；アルキッド樹脂などがあり、これらの混合物、共重合体でも良い。特に、ポリアルキレンテレフタレート系樹脂が好ましく、就中、ポリエーテルを共重合および/または混合したポリエチレンテレフタレート樹脂が好ましい。以上具体例につき示したが、これらに限定されるものではない。

本発明において熱硬化性樹脂により被覆された赤リン(b)とは、熱硬化性樹脂によつて表面が均一にコーティングされた赤リンを言う。ここに言う

赤リンが露出することがなく、空気や水分に対する抵抗力は全く失われなかつた共に、相溶性が増大していることによつて均一分散するのである。

該組成物に添加して充分な難燃効果を発揮させる為の添加量は1～20重量部であるが、好ましくは2～15重量部である。1重量部未満の添加量では難燃効果が小さく、20重量部をこえる場合には、品質の不安定を生ずることがある。又、熱硬化性樹脂により被覆された赤リンを単独で使用してもよく、必要に応じて他の難燃化剤、例えばハロゲン化ジフェニルエーテル系化合物、ハロゲン化ポリカーボネート系化合物、ハロゲン化ポリフェニレンオキシド系化合物、ハロゲン含有S-トリアジン系化合物、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂などを併用して相乗効果を発現させることも可能であり、更に必要に応じて難燃助剤、例えば三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酒石酸アンチモンなどを併用することもできる。

本発明においてタルク(c)とは、主として一般式

$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表わされるものを旨い、市販のあらゆる種類のタルクを使用することができる。該組成物に添加して充分な効果を発揮させる為の添加量は2〜50重量部であるが、好ましくは5〜35重量部である。2重量部未満の添加量ではドリツピングや電気特性を改良することができず、50重量部をこえる場合には、機械的物性の不安定を生ずることがある。

本発明の組成物を製造するには、合成樹脂と熱硬化性樹脂により被覆された赤リン及びタルクを公知の方法で混合すれば良い。即ち、合成樹脂の製造時に添加配合する方法、押出機を用いて混合押出する方法などが挙げられる。

本発明の組成物には、他の添加剤、例えば、ガラス繊維、マイカ、鉱物繊維といった強化充填剤、熱酸化防止剤、光安定剤、顔料、染料、可塑剤、滑剤、各種の熱可塑性ゴムなどを難燃性物性を損なわぬ程度に添加配合しても良い。

かくして高度の難燃性を有すると共に耐熱安定性及び電気特性にすぐれた組成物を得ることができ

ヒド(モル比)=1/2.2)を添加溶解させ、強力な攪拌の下に80℃に加熱し、少量のリン酸を加えた。1時間、同温度に保ちつつ攪拌を続けた後、室温にまで冷却し、濾過、水洗した。得られた濾液をオープン中で140℃、3時間加熱し、樹脂の硬化を完了させると共に水分を除去した。得られた赤リンのリン含有率は85%であつた。かくしてフェノール樹脂にて被覆された赤リンが製造された(以下、被覆赤リンと略称する)。

実施例2〜3、比較例1〜2

平均分子量1740のポリエチレングリコールモノトリメリット酸エステルニナトリウム塩を10重量%共重合したポリエチレンテレフタレート系樹脂、実施例1の被覆赤リン、タルク、鉱物繊維(プロセスミネラルファイバー)、繊維長3mmのガラス繊維を表1に示す各種の比率にて押出混合した後、射出成形し、試験片を得た。表1に示すように、高度の難燃性を有し、機械的物性、耐アーク性、耐熱安定性に優れていた。

比較例1として被覆赤リンのかわりに通常の赤

リン。本発明の組成物から各種成形部品、パイプ、容器等の成形に広く利用でき、特に電気部品、建材部品、自動車部品等に好適に利用でき、繊維やフィルム・シートへの利用も可能である。

以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお実施例中、成形品の引張強度はASTM-D638、熱変形温度(18.6 Kg/cm²)はASTM-D648、難燃性はUL-94垂直試験法、耐アーク性はASTM-D495に準拠した方法により測定した。耐熱安定性は、オープン中に180℃、7日間放置した後の引張強度保持率でもって評価した。又、各実施例中の添加量は重量部である。

実施例1〔フェノール樹脂にて被覆された赤リンの製造〕

内容積500mlの攪拌機付きオートクレーブに200mlの水を入れ、微細に粉砕した100gの赤リンを懸濁した。これにフェノール3g、37%ホルマリン水溶液(フェノール/ホルムアルデ

リンのかわりに通常の赤リンを使用した場合を表1に併せ示す。難燃性を付与することはできるが、耐アーク性、耐熱安定性が低位のレベルにあることが明らかである。又、比較例2としてタルクを使用しない場合を表1に併せ示す。耐アーク性、耐熱安定性は改良されるが、ドリツピングが生じた為難燃性は低いランクに位置づけられた。

表

組 成 (重量部)		実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
ポリエチレン テレフタレート系樹脂		5.9	5.7	5.7	5.7
被覆赤リン		6	8	—	8
赤リン		—	—	8	—
タルク		1.0	1.5	1.5	—
鉱物繊維		2.0	1.5	1.5	3.0
ガラス繊維		5	5	5	5
引張強度 (Kg/cm ²)		812	820	723	880
熱変形温度 (℃)		203	205	196	197
UL-94	$\frac{1}{8}$ "	V-0	V-0	V-0	V-0
	$\frac{1}{16}$ "	V-0	V-0	V-0	V-0
	$\frac{1}{32}$ "	V-2	V-0	V-0	V-2
	ドリツピング	なし	なし	なし	なし
耐アーク性 (sec)		150	162	115	140
耐熱安定性 (%)		86	85	52	80

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.